

В. Н. Томашик, З. Ф. Томашик, Н. В. Кусяк*

ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ НЕЛЕГИРОВАННОГО И ЛЕГИРОВАННОГО АРСЕНИДА ИНДИЯ В РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $\text{HNO}_3\text{—HBr}$ —ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Изучен характер растворения нелегированного и легированного InAs в растворах системы $\text{HNO}_3\text{—HBr}$ —диметилформамид. Построены поверхности равных скоростей травления указанных полупроводниковых материалов и определены лимитирующие стадии процесса. Показано, что как в случае нелегированного, так и в случае легированного InAs процесс растворения в полирующих растворах лимитируется диффузионными стадиями. Установлено, что легирование арсенида индия оловом приводит к существенному снижению скорости растворения InAs. Определены концентрационные пределы растворов, которые могут быть использованы для различных химических обработок (полирование, селективное травление, химическая резка) арсенида индия.

В настоящее время проблема химической обработки полупроводниковых кристаллов является одной из самых актуальных, кроме того, подготовка поверхности вызывает необходимость детального изучения и оптимизации как состава травильных композиций, так и режимов обработки полупроводниковых материалов.

Бромсодержащие травители часто применяются для травления не только полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, но и полупроводниковых материалов других типов [1]. Это обусловлено тем, что бром, являясь окислителем, образует на поверхности полупроводника хорошо растворимые в воде и различных органических растворителях бромиды, что содействует переводу процесса травления в диффузионную область.

Одним из наиболее часто используемых бромсодержащих растворов является раствор брома в метаноле. Скорость травления GaAs, InP и InAs в таких растворах линейно увеличивается с повышением концентрации Br_2 , причем перемешивание увеличивает скорость травления [1]. Высокое качество поверхности обрабатываемых материалов позволяет причислить этот травитель к наиболее универсальным, однако высокая токсичность его компонентов вынуждает вести поиск новых, менее токсичных бромсодержащих систем. К таким системам можно отнести раствор брома в этиленгликоле (ЭГ) в соотношении 1 : 10, который позволяет получить зеркальную поверхность InAs и GaSb и более устойчив во времени [2]. Согласно работе [3] растворение GaAs в 3 %-ном растворе Br_2 в ЭГ приводит к образованию овальных ямок травления, выстраиваемых в направлении $[110]$. Для локального травления GaAs и InP предлагается использовать раствор брома в диметилформамиде (ДМФА), причем применение 5 %-ного раствора Br_2 в ДМФА позволяет получить полированную поверхность фосфида индия с каналами травления и без бокового подтравливания [4]. С повышением концентрации брома в растворе скорость растворения увеличивается. Введение в раствор Br_2 в ДМФА глицерина повышает вязкость раствора и приводит к тому, что скорость растворения антимоноида индия *p*- и *n*-типа слабо изменяется с повышением температуры [5]. Увеличение концентрации брома в таком растворе приводит к уменьшению количества микронеровностей на обработанной поверхности. Однако при одновременном возрастании скорости перемешивания раствора и увеличении концентрации брома — количество микронеровностей увеличивается.

Для химического травления полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ известны также травильные композиции, содержащие бромисто-

водородную кислоту. Так, для определения концентрации дислокаций на поверхности фосфида индия используются растворы $\text{HBr} + \text{HCl}$ и $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ [6] или $[\text{HNO}_3] : [\text{HBr}] = 1 : 3$ [7], причем в последнем случае взаимодействие компонентов травильной композиции приводит к выделению свободного брома. Фосфид индия, легированный оловом, можно обрабатывать также раствором брома в бромистоводородной кислоте [8].

В данной работе, в воспроизводимых гидродинамических условиях, с помощью вращающегося диска изучена кинетика химического травления нелегированного и легированного оловом InAs в растворах системы $\text{HNO}_3\text{—HBr—ДМФА}$. В таких растворах азотная кислота является обычно окислителем, бромистоводородная кислота — растворяет образующиеся в результате окисления продукты, а ДМФА — комплексообразователь. При взаимодействии HNO_3 и HBr образуется Br_2 и бромистый нитрозил (NOBr), причем количество выделившегося брома зависит от соотношения компонентов $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]$ в растворе [9]. Образовавшийся бром может раствориться в избытке HBr , образуя травильные композиции, похожие по составу и свойствам на растворы системы $\text{Br}_2\text{—HBr}$, в которых окислителем выступает бром. При избытке азотной кислоты образовавшийся бром может взаимодействовать с этой кислотой, с образованием кислородных кислот брома (преимущественно HBrO_3). Если выполняется соотношение $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] > 0,8$, то равновесие в системе устанавливается при комнатной температуре уже через 5—10 мин после появления первых порций Br_2 , а при выполнении соотношения $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] < 0,1$ равновесие устанавливается не ранее, чем через 60 мин, что зависит от температуры раствора, его освещенности и некоторых других факторов. Использование в составе травильной композиции ДМФА позволяет растворяться в нем выделяющемуся бром.

Для исследований использовали монокристаллические пластины нелегированного и легированного оловом InAs , вырезанные перпендикулярно направлению $\langle 111 \rangle$, с концентрацией носителей $5 \cdot 10^{16}$ и $2,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью 30 000 и 26 000 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Образцы имели площадь приблизительно 0,5 см^2 и толщину 1,4—1,8 мм. Пластины предварительно шлифовали, механически полировали и снимали нарушенный слой толщиной 40—70 мкм травителем того же состава, который затем использовали для исследований. Образцы наклеивали на кварцевые подложки с помощью пичеина и затем вставляли во фторопластовый держатель вращающегося диска. Скорость химического травления определяли по уменьшению толщины обрабатываемых пластин с помощью часового индикатора ИЧ-1. Одновременно растворяли 3—4 образца, причем расхождение в измеряемой толщине не превышало 5—7 %. Для приготовления травильных композиций использовали особо чистую 70 %-ную HNO_3 , а также химически чистые 40 %-ную HBr и ДМФА, соблюдая порядок смешивания компонентов травителя, поскольку между ними происходит химическое взаимодействие. Приготовленные растворы выдерживали не менее 60 мин до окончательного прекращения выделения брома.

На рис. 1, а, б представлены концентрационные зависимости скорости растворения нелегированного и легированного оловом InAs в растворах системы $\text{HNO}_3\text{—HBr—ДМФА}$, построенные с использованием математического планирования эксперимента на симплексах [10]. Выбор исследуемого интервала составов (рис. 1, в) обусловлен необходимостью исключения об-

ластей пассивации, а также тем, что при добавлении малых количеств одной кислоты к другой может резко измениться механизм протекающей при травлении гетерогенной химической реакции [11—13].

Из приведенных рисунков видно, что поверхности равных скоростей растворения нелегированного и легированного оловом InAs похожи друг на друга, однако легирование приводит к значительному снижению скорости растворения. Максимальные скорости растворения наблюдаются в растворах, обогащенных бромистоводородной кислотой (угол A),

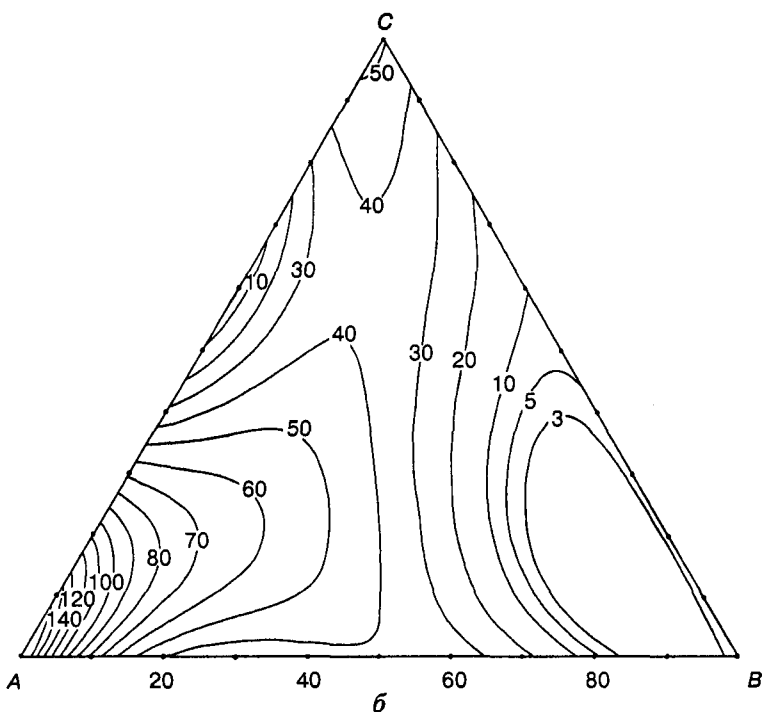
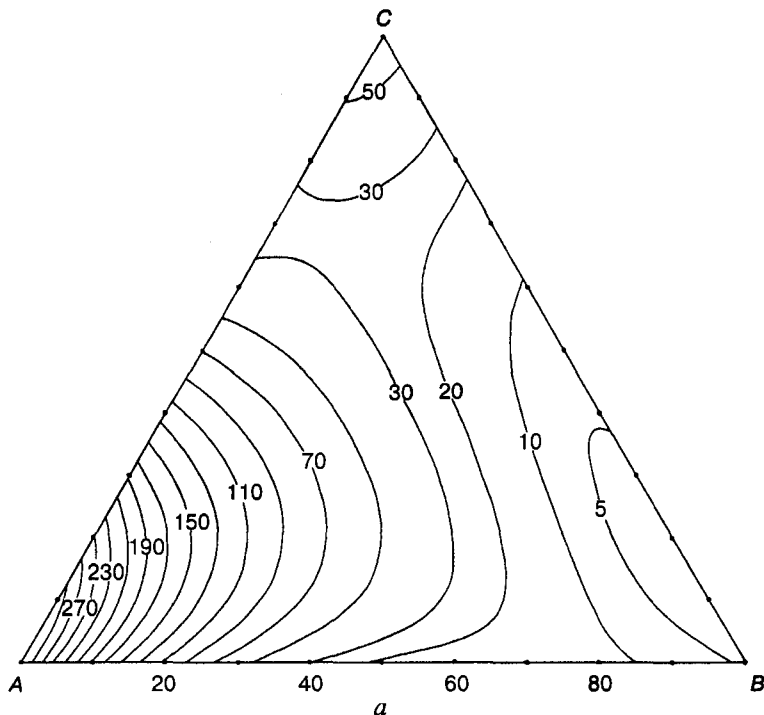
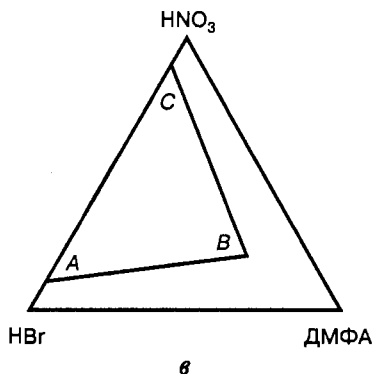


Рис. 1. Поверхность равных скоростей травления (мкм/мин) нелегированного (а) и легированного оловом InAs (б) в растворах системы HNO_3 —HBr—ДМФА в интервале составов $A - B - C$ (в) (в вершинах A , B и C соотношение 40 %-ной HBr: 70 %-ной HNO_3 ; объемная доля ДМФА составляет: $A - 90 : 10 : 0$; $B - 20 : 20 : 60$; $C - 10 : 90 : 0$ (температура — 24 °C, скорость вращения диска — 86 мин⁻¹).



и достигают 290 мкм/мин для нелегированного и 150 мкм/мин для легированного оловом InAs. В растворах, обогащенных ДМФА (угол B), скорость растворения, как и предполагалось, имеет минимальные значения, причем и в этом случае легирование InAs оловом приводит к уменьшению скорости растворения.

Отметим, что легирование арсенида индия оловом приводит также к уменьшению концентрационной области растворов системы HNO_3 —HBr—ДМФА, которые могут быть использованы при химической полировке поверхности. Для обработки нелегированного InAs существуют две области полирующих растворов, обогащенных соответственно HBr (угол A) и ДМФА (угол B), а для полирования легированных оловом образцов могут быть использованы лишь растворы, обогащенные бромистоводородной кислотой (угол A), причем область этих растворов уменьшается.

Вместе с тем авторами работы [14] не было обнаружено влияние типа легирующей примеси и уровня легирования в диапазоне концентраций 10^{15} — 10^{18} см⁻³ на скорость удаления материала с поверхности образца при химико-механической полировке арсенида галлия. Однако скорость удаления с пластин, легированных теллуром, цинком и оловом, была разной и имела максимальное значение при легировании оловом, в полтора раза превышая скорость удаления с пластин, легированных теллуром. Других сведений о влиянии легирования на скорость химического травления полупроводниковых соединений в научной литературе не обнаружено. Отметим, что такое влияние имеет большое практическое значение, так как полупроводниковые материалы используются легированными теми или иными примесями, что может вносить определенные коррективы в процесс химической обработки одного и того же полупроводника. Причиной такого влияния являются, очевидно, образующиеся при взаимодействии травильной композиции с легирующими примесями химические соединения, замедляющие (т. е. выступающие ингибиторами, как в случае растворения легированного оловом InAs в указанных выше растворах), так и, возможно, ускоряющие процесс химического растворения основного вещества (т. е. выступающие катализаторами).

Для одного из полирующих растворов была построена зависимость скорости растворения (v) от скорости вращения диска (γ) в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$. В связи с тем, что как для нелегированного, так и легированного оловом InAs эта зависимость проходит через начало координат (рис. 2), то процесс растворения в обоих случаях лимитируется диффузионными стадиями [1]. Полученные результаты были подтверждены изучением температурной зависимости скорости растворения указанных материалов в этом же растворе. Поскольку кажущаяся энергия актива-

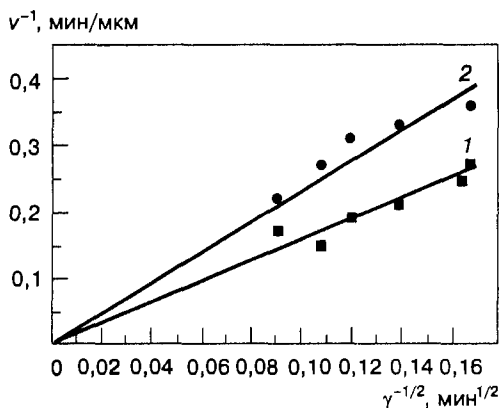


Рис. 2. Зависимость скорости растворения нелегированного (1) и легированного оловом InAs (2) от скорости перемешивания в растворе, содержащем объемные доли: 0,375 HNO_3 , 0,175 HBr и 0,45 ДМФА, в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$.

таллографического анализа, была проведена оптимизация составов травильных композиций по скорости травления, шероховатости и загрязнению протравленной поверхности компонентами травителя и продуктами взаимодействия. Оптимизацию технологических режимов различных видов обработки (полирования, уменьшения толщины пластин до заданной, селективного травления) осуществляли по данным кинетических исследований (в зависимости от температуры, скорости обтекания пластин травителем и т. д.).

Таким образом, изучен характер химического растворения нелегированного и легированного оловом InAs в растворах системы $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{ДМФА}$ и впервые установлено влияние легирования на характер химического травления. На основе проведенных исследований установлены области существования растворов, которые можно использовать для различных химических обработок (полирование, селективное травление, химическая резка) нелегированного и легированного оловом арсенида индия.

ции растворения нелегированного и легированного оловом InAs составляет соответственно 22,8 и 25,9 кДж/моль, то процесс химического растворения арсенида индия в указанном растворе действительно лимитируется диффузионными стадиями.

Проведенные экспериментальные исследования определили концентрационные пределы растворов, которые могут быть использованы для полирования и селективного травления нелегированного и легированного оловом InAs. Используя данные диаграмм Гиббса, результаты изучения профилограмм и ме-

1. *Перевоищikov В. А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводниковых соединений // *Высокочистые вещества*. — 1995. — № 2. — С. 5–29.
2. *Нарушенный слой в подложках CdSnAs_2 , InAs и GaSb, приготовленных для жидкостной эпитаксии* / В. А. Дарилов, А. А. Сафонов, Ю. А. Бенедиктов, А. В. Аншон // *Электронная техника. Сер. 6. Материалы*. — 1980. — Вып. 4. — С. 48–52.
3. *Ganeau C.* Determination of the [110] directions on (001) GaAs and GaSb based wafers // *J. Electrochem. Soc.* — 1986. — 133, N 12. — P. 2658–2659.
4. *Возмилова Л. Н., Бердиченко М. М.* Исследование локального травления GaAs и InP диметилформамидным раствором брома // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. — 1980. — 16, № 1. — С. 13–17.
5. *Старовойтова В. В., Санников В. А.* Изучение процесса травления антимолида индия в системе диметилформамид-бром // *Электронная техника. Сер. 6. Материалы*. — 1980. — Вып. 11(48). — С. 106–109.
6. *Wang Jing, Xia Ping.* New dislocations etchants for indium phosphide // *Bandaoti Xuebao*. — 1985. — 6, N 1. — P. 98–99.
7. *Chu S. N. G., Jodlauk C. M., Ballwan A. A.* New dislocation etchant for InP // *J. Electrochem. Soc.* — 1982. — 129, N 2. — P. 352–354.
8. *Matsuoka Takashi, Nagai Haruo.* InP etchant for submicron patterns // *J. Electrochem. Soc.* — 1986. — 133, N 12. — P. 2485–2489.
9. *Томашик В. Н., Сава А. А.* Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // *Неорган. матер.* — 1992. — 28, № 2. — С. 324–328.
10. *Томашик В. Н., Сава А. А.* Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников // *Заводск. лаборатория*. — 1987. — 53, № 7. — С. 65.

11. *Изидинов С. О., Блохина А. П.* Кинетика параллельно-последовательных реакций в процессах формирования пленки на кремнии в HF с добавками HNO_3 // Журн. прикл. химии. — 1978. — **51**, № 12. — С. 2645—2648.
12. *Изидинов С. О., Петрин А. И., Блохина А. П.* Особенности растворения кремния в условиях травления структур с *p-n*-переходами // Журн. прикл. химии. — 1984. — **57**, № 2. — С. 275—280.
13. *Блохина А. П., Изидинов С. О.* Кинетика восстановления HNO_3 на кремнии в смеси 0,1 М HF— HNO_3 // Электрохимия. — 1972. — **8**, № 1. — С. 34—39.
14. *Заключительная* химико-механическая полировка пластин GaAs / Д. И. Мартынов, Л. Л. Врублевский, И. И. Зайцев, Н. М. Короткевич // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводн. приборы. — 1977. — Вып. 2 (112). — С. 101—108.

Институт физики полупроводников
НАН Украины

Получено 10.03.2001

(Киев 28, проспект Науки, 45)

* Житомирский педагогический университет
им. И. Франко
(10001 Житомир, ул. Б. Бердичевская, 44)